

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

524 636

(43) 国際公開日
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

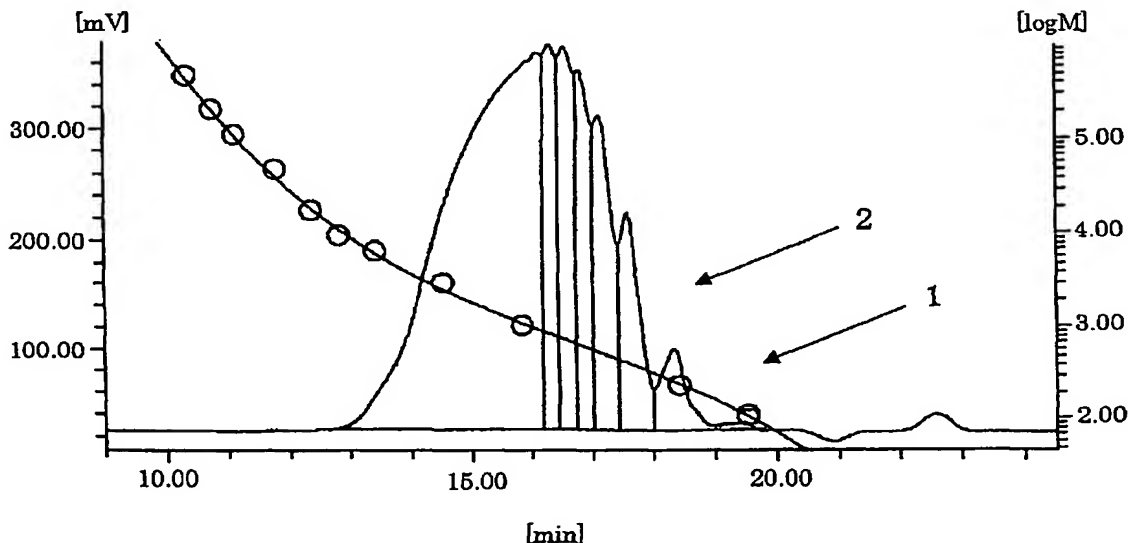
(10) 国際公開番号
WO 2004/020492 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 8/04 特願 2002-376935
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011045 特願 2003-166102 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003) JP
特願 2003-196946 2003 年 7 月 15 日 (15.07.2003) JP
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 29 日 (29.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-252882 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
特願 2002-252883 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
特願 2002-252884 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
特願 2002-273027 2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002) JP
特願 2002-364568 2002 年 12 月 17 日 (17.12.2002) JP
特願 2002-367487 2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭有機材工業株式会社 (ASAHI ORGANIC CHEMICALS INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒882-0032 宮崎県 延岡市 中の瀬町二丁目 5 9 5 5 番地 Miyazaki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲富 茂樹 (INATOMI, Shigeki) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP). 田上 昇 (TANOUE, Noboru) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP). 横山 源二 (YOKOYAMA, Motoji) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PHENOLIC NOVOLAK

(54) 発明の名称: ノボラック型フェノール樹脂の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a phenolic novolak which includes the step of reacting a phenol with an aldehyde in a heterogeneous system in the presence of a phosphoric acid compound and an unreactive oxygenous organic solvent as a reaction co-solvent. Thus, a phenolic novolak reduced in phenol monomer content and phenol dimer content and having a regulated dispersity ratio can be obtained in a high yield.

(57) 要約: フェノール類とアルデヒド類とを、リン酸類と反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有するノボラック型フェノール樹脂の製造方法により、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比が制御されたノボラック型フェノール樹脂を高収率で得ることができる。



機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP). 篠原 寛文 (SHINOHARA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP). 竹原 聡 (TAKEHARA, Satoshi) [JP/JP]; 〒480-0105 愛知県 丹羽郡扶桑町 大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡辺 敬介 . 外 (WATANABE, Kelsuke et al.); 〒100-0006 東京都 千代田区 有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル 2 2 9 号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
- USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ノボラック型フェノール樹脂の製造方法

5 技術分野

本発明は、ノボラック型フェノール樹脂の製造方法に関し、特にフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比（ M_w/M_n ）が制御されたノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造できる製造方法に関する。

10

背景技術

従来、ノボラック型フェノール樹脂は、一般に酸触媒の存在下、フェノール類とアルデヒド類との均一系反応から乳化現象を起点とした不均一系反応に転じた後、さらに反応を進めて所望の縮合度を有する初期縮合物の生成を確認して縮合反応を終了し、次いで減圧濃縮による該初期縮合物中の低分子量成分の低減化及び脱水が行われることによって製造されている。そして、ノボラック型フェノール樹脂は、比較的良好な電気特性を有し、しかも耐熱性、難燃性にも優れていることから、例えば優れた電気特性が要求される電気・電子材料や半導体封止材等に用いられるエポキシ樹脂用ベースレジンもしくはエポキシ樹脂用硬化剤をはじめとして、LCDや半導体用途向けのフォトレジスト用ベースレジン、積層板、成形材料、鋳型材料等のバインダーなど広く使用されている。

25 しかし従来のノボラック型フェノール樹脂を電気・電子材料や半導体封止材等に用いた場合には、樹脂中にフェノール類モノマーやフェノール類ダイマーを多く含有するため、臭気を伴うフェノール類モノマーの気散による環境の汚染、液晶用ガラスのような基板上に塗布したフォトレジストをバークする際に昇華し

て装置側面や天井に析出するフェノール類ダイマーの基板上への落下による生産効率の低下、耐熱性等に影響を及ぼす樹脂硬化物の架橋密度の低下などが問題となっていた。また、分子量分布幅が広いため、熔融樹脂の粘度が高く、成形性に劣るという問題もあった。

また、ノボラック型フェノール樹脂を鋳物用のバインダーとして用いた場合には、フェノールモノマーがP R T R法（環境汚染物質排出移動登録）に該当すること、さらにバインダー中に含まれるフェノールモノマーが高温雰囲気下でヤニとなってガス欠陥など鋳物不良の原因となることなどから、フェノール樹脂中のフェノールモノマーをできるだけ低減することが求められている。すなわち、鋳物用バインダー用のフェノール樹脂としては、フェノール類モノマーの含有量が低減され、低分子量でかつ分子量分布の狭いという特性を有するノボラック型フェノール樹脂が求められている。

このようなフェノール樹脂中のフェノール類モノマーやフェノール類ダイマーの低減化方法として、例えば縮合反応終了後のノボラック系縮合物を150℃～210℃で濃縮する際に不活性ガスや水蒸気を吹き込んで低分子量成分を除去する方法が提案されている（特公平7-91352号公報）。しかし、この方法によれば、フェノール類モノマーやフェノール類ダイマーの低減効果は確かではあるが、これらを除去することによって樹脂の収率が低下するという問題があった。

本発明は以上の事情を背景としてなされたものであって、リン酸類及び反応補助溶媒の存在下でフェノール類とアルデヒド類を反応させることによって、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比（ M_w/M_n ）が制御されたノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造できる製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明のノボラック型フェノール樹脂の製造方法は、フェノール類とアルデヒド類とを、リン酸類と反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とする。

ここで、リン酸類の配合量としては、フェノール類 100 質量部に対して 5 質量部以上であることが好ましく、さらに好ましくは 25 質量部以上であり、反応補助溶媒の配合量としては、フェノール類 100 質量部に対して 5 質量部以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10～200 質量部であり、フェノール類とアルデヒド類との比率は、フェノール類 1 モルに対してアルデヒド類 0.40～1.0 モルであることが好ましい。

また、反応補助溶媒として、アルコール類、多価アルコール系エーテル類、環状エーテル類、多価アルコール系エステル類、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

また、前記不均一系反応工程中に、さらに界面活性剤を存在させることが好ましい。

また、前記不均一系反応工程を、0.03～1.50 MPa の加圧下で行うことが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で得られたノボラック型フェノール樹脂（以下、「ノボラック樹脂」という場合がある）のゲル濾過クロマトグラフ（以下、「GPC」という場合がある）チャート図であり、図 2 は、実施例 14 で得られたノボラック樹脂の GPC チャート図であり、図 3 は、実施例 20 で得られたノボラック樹脂の GPC チャート図であり、図 4 は、実施例 21 で得られたノボラック

樹脂のGPCチャート図であり、図5は、実施例26で得られたノボラック樹脂のGPCチャート図であり、図6は、実施例36で得られたノボラック樹脂のGPCチャート図であり、図7は、実施例41で得られたノボラック樹脂の縮合終了時のGPC
5 チャート図であり、図8は、実施例55で得られたノボラック樹脂の縮合終了時のGPCチャート図であり、図9は、実施例61で得られたノボラック樹脂の縮合終了時のGPCチャート図であり、図10は、比較例1で得られたノボラック樹脂のGPC
10 チャート図であり、図11は、比較例6で得られたノボラック樹脂のGPCチャート図であり、図12は、比較例8で得られたノボラック樹脂の縮合終了時のGPCチャート図であり、図13は、比較例9で得られたノボラック樹脂の縮合終了時のGPCチャート図、図14は、エポキシ樹脂のレオメーター測定チャートである。図中、1はフェノール類モノマーに相当するピーク、2は
15 フェノール類ダイマーに相当するピークである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のノボラック型フェノール樹脂の製造方法は、原料としてフェノール類及びアルデヒド類、酸触媒としてリン酸類及び反
20 応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒を必須とし、これらから形成される二相分離状態を、例えば機械的攪拌、超音波等によりかき混ぜ混合等して、二相（有機相と水相）が交じり合った白濁状の不均一反応系（相分離反応）として、フェノール類とアルデヒド類との反応を進めて縮合物（樹脂）を合成する工程を有
25 する。

次に、例えば、非水溶性有機溶剤（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合して該縮合物を溶解し、かき混ぜ混合を止めて静置し、有機相（有機溶剤相）と水相（リン酸水溶液相）とに分離させ、水相を除去して回収を図る一方、

有機相については湯水洗及び／又は中和した後、有機溶剤を蒸留回収することによってノボラック樹脂を製造することができる。

本発明の製造方法は、相分離反応を利用しているため、攪拌効率5 率は極めて重要であり、反応系中の両相を微細化して界面の表面積をできる限り増加させることが反応効率の面から望ましく、これによりフェノール類モノマーの樹脂への転化が促進される。

原料として用いるフェノール類としては、例えばフェノール、オルソクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、キシレノール、ビスフェノール類、オルソ位に炭素数3以上、好ましくは炭素数3～10の炭化水素基を有するオルソ置換フェノール類、10 パラ位に炭素数3以上、好ましくは炭素数3～18の炭化水素基を有するパラ置換フェノール類等が挙げられる。

ここで、ビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(2-メチルフェノール)A、ビス(2-メチルフェノール)F、ビスフェノールS、ビスフェノールE、ビスフェノールZなどが挙げられる。15

オルソ置換フェノール類としては、2-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-ノニルフェノール、2-ナフチルフェノールなどが挙げられる。特にエポキシ樹脂分野では2-フェニルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノールが好適に用いられている。20

パラ置換フェノール類としては、4-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-ノニルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-ドデシルフェノール、4-オクタデシルフェノールなどが挙げられる。25

一方、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、反応速度の観点から、パラホルムアルデヒドが好ましい。

- 5 これらの原料は、いずれも例示に限定はされず、またそれぞれ、単独で又は2種以上を併用してもよい。

- アルデヒド類 (F) とフェノール類 (P) の配合モル比 (F/P) は、0.33以上、好ましくは0.40～1.0、さらに好ましくは0.50～0.90である。0.33未満では収率向上の効果が弱まる可能性がある。
- 10

- また、酸触媒として用いるリン酸類は、水の存在下、フェノール類との間で相分離反応の場を形成する重要な役割を果たすものであるため、好ましくは水溶液タイプ、例えば89質量%リン酸、75質量%リン酸などが用いられるが、必要に応じて例えばポリリン酸、無水リン酸などを用いてもよい。
- 15

- リン酸類の配合量は、相分離効果の制御に大きく影響を与えるが、一般的にはフェノール類100質量部に対して5質量部以上、好ましくは25質量部以上、より好ましくは50～100質量部である。なお、70質量部以上のリン酸を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが望ましい。
- 20

- 反応補助溶媒としての非反応性含酸素有機溶媒は、相分離反応の促進に極めて重要な役割を果たす。反応補助溶媒としては、アルコール類、多価アルコール系エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましい。
- 25

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の一価アルコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレング

リコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコールが挙げられる。

- 5 多価アルコール系エーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールグリコールエーテル類が挙げられる。
- 10

- 環状エーテル類としては、例えば、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等が挙げられ、多価アルコール系エステルとしては、例えば、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル類等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。
- 15

- これらの中でも、エチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、1, 4-ジオキサンなどが特に好ましい。
- 20

反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有しかつ反応時に液状を呈するものであれば固体でも使用することができ、それぞれを単独でまたは二種以上を併用してもよい。

- 反応補助溶媒の配合量としては、特に限定はされないが、フェノール類100質量部に対して5質量部以上、好ましくは10～200質量部である。
- 25

また、前記不均一反応工程中にさらに界面活性剤を用いることによって、相分離反応を促進し、反応時間を短縮することが可能となり、収率向上にも寄与できる。

界面活性剤としては、石鹼、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、フェニルエーテルエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、
5 エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、ポリエチレングリコール脂肪族エステル、脂肪族モノグリセライド、ソルビタン脂肪族エステル、ペンタエリストール脂肪族エステル、ポリオキシエチレンポリプロピレングリコール、
10 脂肪族アルキロールアמיד等のノニオン系界面活性剤、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、アミン酸塩類等のカチオン系界面活性剤等が挙げられる。

15 界面活性剤の配合量は、特に限定はされないが、フェノール類 100 質量部に対して 0.5 部以上、好ましくは 1 ~ 10 質量部である。

また、反応系中の水の量は、相分離効果、生産効率に影響を与えるが、一般的には質量基準で 40 % 以下である。水の量が 4
20 0 % を超えると生産効率が低下する可能性がある。

また、フェノール類とアルデヒド類との反応温度は、フェノール類の種類や反応条件によって異なり、特に限定されるものではないが、一般的には 40 °C 以上、好ましくは 80 °C ~ 還流温度、より好ましくは還流温度である。反応温度が 40 °C 未満であると
25 反応時間が極めて長くなる上、フェノール類モノマーの低減化ができにくい。なお、反応時間としては、反応温度、リン酸の配合量、反応系中の含水量などにより異なるが、一般的には 1 ~ 1.0 時間程度である。

また、反応環境としては、通常は常圧であるが、本発明の特徴

である不均一反応を維持するならば、加圧下又は減圧下で反応を行なってもよく、特に0.03～1.50 MPaの加圧下においては、反応速度を上げることができ、さらに反応補助溶媒としてメタノール等の低沸点溶媒を用いることができる。

- 5 本発明の製造方法を用いると、フェノール類の種類により多少異なるものの、全般的には、アルデヒド類（F）とフェノール類（P）の配合モル比（F/P）の範囲によって、以下のようなノボラック型フェノール樹脂が得られる。

- 10 配合モル比（F/P）が0.80モル以上、好ましくは0.80モル以上1.00モル以下の範囲では、GPCの面積法による測定でフェノール類モノマーとフェノール類ダイマーとの合計含有量が10%以下、好ましくは5%以下、かつGPC測定による重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との分散比（Mw/Mn）が好ましくは1.1～3.0、さらに好ましくは1.2～2.0であることを特徴とするノボラック型フェノール樹脂を
15 高収率で製造することができる。

- 20 また、配合モル比（F/P）が0.33以上0.80未満の範囲においては、GPCの面積法による測定でフェノール類モノマー成分の含有量が3%以下、好ましくは1%以下、かつフェノール類ダイマー成分の含有量が5%～95%、好ましくは10%～90%、さらにGPC測定による重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との分散比（Mw/Mn）が1.05～1.8、好ましくは1.1～1.7であることを特徴とするノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造することができる。

- 25 本発明の製造方法によって、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比（Mw/Mn）が制御されたノボラック樹脂が収率よく得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。

フェノール類が主成分の有機相と、リン酸、アルデヒド類及び

反応補助溶媒が主成分の水相とが交じり合っている白濁状態の不
均一反応系において、反応補助溶媒の溶解助長作用により有機相
中のフェノール類が水相内に溶解込み、リン酸の触媒作用下にア
ルデヒド類と反応して水相に共存し得ない縮合物（樹脂）に成長
5 すると、縮合物の溶解能を有する有機相に移動し、さらなる縮合
物の成長が抑制ないしは停止されるため高分子量化が抑制される。
このように本発明方法は、水相内でのフェノール類の樹脂化と有
機相内での樹脂の高分子量化が抑制される機構の二液相界面反応
を利用して、縮合反応終了時点で、既にフェノール類モノ
10 マー及びフェノール類ダイマーの含有量や分散比（ M_w/M_n ）が制御された樹脂が製造される上、大幅な収率の向上が発現
されるものと思われる。

これらのことから、反応原料配合比やリン酸及び反応補助溶媒
の配合量の設定が最重要ではあるが、これに関連する相分離形成
15 に必須の水や反応温度も本発明方法の相分離効果を発現する上で
重要であると思慮される。即ち、本発明方法は、上述の推察理由
に基く適正な反応条件の設定により、フェノール類モノマー及び
フェノール類ダイマーの含有量や分散比（ M_w/M_n ）が制御さ
れたノボラック樹脂を高収率で製造することができるものと推察
20 される。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、
これらの例によってなんら限定される物ではない。なお、得られ
たノボラック樹脂の特性は下記の試験法により測定した。

25 (1) 分散比

東ソー株式会社製ゲル濾過クロマトグラフSC-8020シ
リーズビルドアップシステム（カラム：G2000Hx1+G4
000Hx1、検出器：UV254nm、キャリアー：テトラヒ
ドロフラン 1ml/min、カラム温度：38℃）測定による

標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を求めて分散比 (M_w/M_n) を算出した。

(2) フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量 (%)

- 5 分子量分布の全面積に対するフェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの面積を百分率で表示する面積法によって測定した。

(3) 軟化点

- 10 J I S - K 6 9 1 0 に記載された環球法に準拠し、株式会社メイテック製環球式自動軟化点測定装置 A S P - M G K 2 を使用して測定した。

(4) 溶融粘度

- 15 コーンプレート溶融粘度計 (東亜工業株式会社製 CONE PLATE VISCOMETER MODEL CV-1) により測定した。

(5) アルカリ溶解速度 ($\text{\AA}/s$)

- 20 ノボラック樹脂をエチルセロソルブアセテートに溶解させた後、その溶液をシリコンウエハーに回転塗布機を用いて塗布、プリベークし、膜厚約 15000\AA のノボラック樹脂膜を形成した。これを 23°C のアルカリ現像液 (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) に浸漬させ、塗膜のなくなる時間を測定し、1 秒当りに溶解される膜厚 ($\text{\AA}/s$) を求めてこれをアルカリ溶解速度とした。

(6) エポキシ当量 (g/eq)

- 25 J I S - K - 7 2 3 6 (指示薬滴定法 / 0.1 N 過塩素酸酢酸溶液で滴定) により測定した。

<実施例 1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、フェノール (P) を 193 部、92 質量% パラホルムアルデヒド

(F) を 5.7 部 ($F/P = 0.85$)、8.9 質量%リン酸を 11.6 部 (53.4% / P)、エチレングリコール 96.5 部 (50% / P) を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態 (2 相混合物) のもとで、徐々に還流温度 (98 ~ 102℃) ま
5 で昇温し、さらに同温度で 10 時間縮合反応を行なってから反応を停止した。

次いで、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層 (上層) とリン酸水溶液層 (下層) に分離させた。次いで、リン酸水溶液層を
10 除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトン完全に除去してノボラック樹脂 213.5 部 (収率 110.6% / P) を得た。なお、ノボラック樹脂の収率
15 はフェノールの仕込み量 (質量基準) に対する百分率で表示した。

また、得られたノボラック樹脂については、冒頭記載の試験法により、特性を測定した。それらの結果を表 1 に示す。また、得られたノボラック樹脂の GPC チャート図を図 1 に示す。

<実施例 2 ~ 7>

20 反応条件を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 1 に示す。なお、表中の「N. D.」は検出されなかった事を意味する。

表 1

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
反応条件 〔質量基準〕	原料	フェノール	193	193	193	193	193	193	193
		92%パラホルム	57	57	57	57	—	47	33.5
		37%ホルマリン	—	—	—	—	142	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.75	0.5
	触媒	89%リン酸水溶液	116	116	116	116	116	116	116
		リン酸配合量(純分)(%/P)	60	60	60	60	60	60	60
	補助溶剤	エチレングリコール	96.5	—	—	—	—	—	—
		1,4-ジオキサン	—	96.5	—	—	96.5	—	19.3
		1,4-ブタンジオール	—	—	96.5	—	—	38.6	—
		メタノール	—	—	—	11.4	—	—	—
		使用量(€/P)	50	50	50	5.9	50	20	10
	反応時間(時間)		10	10	9	11.5	10	7	7
樹脂特性	フェノール類モノマー(%)		0.3	N.D.	N.D.	0.4	N.D.	N.D.	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)		3.3	2.3	3.1	1.3	4.7	16.3	50.1
	数平均分子量(Mn)		755	776	780	688	928	390	378
	重量平均分子量(Mw)		1227	1110	1213	1035	1551	548	464
	分散比(Mw/Mn)		1.63	1.43	1.55	1.5	1.67	1.4	1.23
	熔融粘度(Pa・s/150°C)		3.13	2.31	3.46	3.34	2.47	0.03	0.04
	軟化点(°C)		107.3	108.5	113.3	111	106.9	81.4	50.1
	収率(%)		110.6	106.6	105.6	107.6	109.7	107.2	82.8

<実施例 8 ~ 18>

反応条件を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 2 に示す。また、実施例 14 で得られたノボラック樹脂の GPC チャート図を図 2 に示す。

表 2

			実施例										
			8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
反応条件「質量基準」	原料	オルソクレゾール	216	216	216	216	216	216	216	216	216	216	216
		92%パラホルム	—	—	—	—	—	—	49	49	49	49	49
		37%ホルマリン	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	触媒	89%リン酸水溶液	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
		リン酸配合量(純分)(%/P)	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6
	補助溶剤	ジエチレングリコール	108	—	—	—	—	—	108	—	—	—	—
		エチレングリコール	—	108	—	—	—	—	—	108	—	—	—
		エチレングリコールモノメチルエーテル	—	—	108	—	—	—	—	—	108	—	—
		1,4-ブタンジオール	—	—	—	108	—	—	—	—	—	108	—
		1,4-ジオキサン	—	—	—	—	108	—	—	—	—	—	108
		ジメチルスルホキシド	—	—	—	—	—	108	—	—	—	—	—
		使用量(€/P)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		反応時間(時間)	20	20	20	20	20	20	11	15	5	5	10
樹脂特性	フェノール類モノマー(%)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)		4.4	5.3	4.8	5.2	6	7.9	7	7.5	7.2	6.5	13.7
	数平均分子量(Mn)		807	829	799	774	778	797	695	621	551	539	475
	重量平均分子量(Mw)		1014	996	1009	964	957	1049	814	735	657	641	581
	分散比(Mw/Mn)		1.26	1.2	1.26	1.25	1.23	1.32	1.17	1.18	1.19	1.19	1.22
	溶融粘度(Pa・s/150°C)		0.44	0.26	0.48	0.44	0.34	0.37	0.16	0.12	0.13	0.15	0.12
	軟化点(°C)		96	93	96	94	90	91	82	73	81	80	74
	収率(%)		108	108	108	108	109	108	108	107	105	105	108

<実施例 19 ~ 31>

反応条件を表 3 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に
してノボラック樹脂を得た。測定結果を表 3 に示す。また、実施
5 例 20, 21, 26 で得られたノボラック樹脂の GPC チャート
図を、それぞれ図 3, 4, 5 に示す。

表 3

		実施例												
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
反応条件〔質量基準〕	原料	メタクレゾール	100	100	100	100	100	100	90	80	80	80	60	40
		パラクレゾール	—	—	—	—	—	—	10	20	20	20	40	60
		92%パラホルム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27.2	27.2	27.2
		37%ホルマリン	71.3	72.8	67.6	71.3	68.3	71.3	69.3	67.6	60.1	—	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.95	0.97	0.9	0.95	0.91	0.95	0.93	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9
	触媒	89%リン酸水溶液	60	60	60	60	60	30	5.6	60	60	60	11.5	60
		リン酸配合量(純分)(%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	26.7	5	53.4	53.4	53.4	10.2	53.4
	補助溶剤	エチレングリコールモノメチルエーテル	100	50	—	—	—	100	50	50	—	100	—	50
		エチレングリコール	—	50	100	—	—	—	—	—	100	—	—	50
		エチレングリコールモノメチルエーテル	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—
		1,4-ジオキサン	—	—	—	—	100	—	—	—	—	100	—	100
		使用量(€/P)	100	100	100	75	100	100	50	50	100	100	100	100
	反応時間(時間)	8	8	8	8	8	8	20	15	18	18	6	8	7
樹脂特性	フェノール類モノマー(%)	0.9	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.2	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)	2.4	0.7	1.7	0.7	1.2	3.1	4.9	4.2	3.3	8.5	4.9	7.5	5.6
	数平均分子量(Mn)	1572	2037	990	1612	1146	1338	1189	1378	1220	684	1154	887	833
	重量平均分子量(Mw)	10972	16893	1841	5178	2097	6286	6944	10762	3968	1490	8044	3522	2145
	分散比(Mw/Mn)	6.96	8.29	1.86	3.21	1.83	4.7	5.84	7.81	3.25	2.18	6.97	3.97	2.57
	軟化点(°C)	>200	>200	152	184	153	169	184	176	151	132	187	148	140
	収率(%)	108	110	106	106	109	108	107	106	106	107	108	105	110
	アルカリ溶解速度(A/秒)	297	265	6175	1097	5406	970	843	574	1083	4037	382	511	<10

<実施例 3 2 ~ 3 6>

反応条件を表 4 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に
してノボラック樹脂を得た。測定結果を表 4 に示す。また、実施
5 例 3 6 で得られたノボラック樹脂の G P C チャート図を図 6 に示
す。

<実施例 3 7>

温度計、攪拌装置を備えた耐圧反応容器内に、ビスフェノール
A を 1 1 4 部、9 2 % パラホルムアルデヒドを 1 3 . 1 部、8
10 9 % リン酸を 6 8 . 4 部、メタノール 5 7 部を仕込んだ後、攪拌
混合により形成される白濁状態（2 相混合物）のもとで、1 1
0 °C まで昇温し、そのまま同温度で 1 時間縮合反応を行った。そ
の時の内部圧力（ゲージ圧）は 0 . 3 0 M P a であった。

その後、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを添加して

- 縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層（上層）とリン酸水溶液層（下層）に分離させた。ついで、リン酸水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトンを完全に除去してノボラック樹脂 116 部を得た。測定結果を表 4 に示す。

＜実施例 38＞

- 反応条件を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 37 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 4 に示す。

表 4

			実施例						
			32	33	34	35	36	37	38
反応条件「質量基準」	原料	ビスフェノールA	228	228	228	228	228	114	114
		92%パラホルム	—	—	—	—	26.1	13.1	13.1
		37%ホルマリン	64.9	64.9	64.9	64.9	—	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	触媒	89%リン酸水溶液	136.8	136.8	136.8	136.8	136.8	68.4	68.4
		リン酸配合量(純分)(%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	補助溶剤	エチレングリコールモノメチルエーテル	114	—	—	—	—	—	—
		エチレングリコール	—	114	—	—	—	—	—
		ジエチレングリコール	—	—	114	—	—	—	—
		1,4-ジオキサン	—	—	—	114	114	—	—
		メタノール	—	—	—	—	—	57	—
		アセトン	—	—	—	—	—	—	57
		使用量(%/P)	50	50	50	50	50	50	50
		反応時間(時間)	1	1	1	1	1	1	1
	反応系中の内圧(ゲージ圧)(MPa)	—	—	—	—	—	0.3	0.2	
樹脂の特性	フェノール類モノマー(%)		5.9	8.4	5.8	4.1	5.4	9.3	8.8
	フェノール類ダイマー(%)		16.8	24.1	19.1	24.1	25.5	22.1	25.5
	数平均分子量(Mn)		832	688	767	805	672	722	753
	重量平均分子量(Mw)		1500	1090	1460	1250	940	1105	1227
	分散比(Mw/Mn)		1.81	1.59	1.91	1.55	1.4	1.53	1.63
	溶融粘度(Pa・s/180℃)		3.33	0.6	1.91	1.92	1.07	1.49	0.59
	軟化点(℃)		133	122	130	129	124	129	121
	収率(%)		104	104	104	105	105	103	105

<実施例 39～43>

反応条件を表 5 に示すように変更し、反応温度を 150℃にした以外は、実施例 37 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 4 に示す。また、実施例 41 で得られたノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャート図を図 7 に示す。

<実施例 44～50>

反応条件を表 5 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に

してノボラック樹脂を得た。測定結果を表5に示す。尚、実施例49, 50においては、界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ナロアクティーHN100、三洋化成工業（株）製）を使用した。

5

表 5

		実施例											
		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
反応条件 〔質量基準〕	原料	オルソフェニルフェノール	170.2	170.2	170.2	119.2	170.2	85.1	—	—	50	50	50
		オルソ-tert-ブチルフェノール	—	—	—	—	—	—	75.1	—	—	—	—
		オルソシクロヘキシルフェノール	—	—	—	—	—	—	88.1	—	—	—	—
		92%パラホルム	26.1	26.1	26.1	—	18.6	13.1	13.1	13.1	5.7	5.7	5.7
		37%ホルマリン	—	—	—	45.5	—	—	—	—	—	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6
	触媒	89%リン酸水溶液	102.1	102.1	102.1	71.5	102.1	51.1	45.1	52.9	30	30	30
		リン酸配合量(純分)(%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	補助溶剤	1,4-ジオキサン	85.1	—	—	59.6	85.1	42.6	75.1	44.1	25	—	25
		ネオヘキレングリコール	—	85.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		エチレングリコール	—	—	85.1	—	—	—	—	—	—	—	—
		モノメチルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		メタノール	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	10
		使用量(%/P)	50	50	50	50	50	50	100	50	50	20	50
	界面活性剤		—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	2.5
	界面活性剤配合量(%/P)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5
	反応時間(時間)		10	10	10	20	10	24	24	24	2	2	2
	反応系中の内圧(ゲージ圧)(MPa)		0.15~ 0.20	0.07~ 0.10	0.10~ 0.14	0.38~ 0.39	0.18~ 0.20	—	—	—	—	—	—
樹脂特性	フェノール類モノマー(%)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)		17.1	17.5	14.7	21.4	49.1	35.6	19.5	31.5	78.9	95.4	86.7
	数平均分子量(Mn)		531	806	824	787	537	623	919	828	373	370	364
	重量平均分子量(Mw)		651	1151	1136	1048	636	819	1295	1095	441	407	415
	分散比(Mw/Mn)		1.23	1.43	1.38	1.37	1.18	1.31	1.41	1.32	1.18	1.1	1.14
	熔融粘度(Pa・s/180°C)		0.89	1.13	1.8	1.24	0.02	0.2	0.56	0.76	<0.01	<0.01	<0.01
	軟化点(°C)		101.8	103.9	106.5	104.1	69.3	87	99.2	98.8	47	52	49
	収率(%)		106	107	106	105	103	105	106	106	81	73	97

<実施例51~56>

反応条件を表6に示すように変更した以外は実施例1と同様に
してノボラック樹脂を得た。測定結果を表6に示す。また、実施
例55で得られたノボラック樹脂の縮合終了時のGPCチャート
10 図を図8に示す。尚、実施例54~56においては、界面活性剤
として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ナロアク
ティーHN100、三洋化成工業（株）製）を使用した。

表 6

			実施例					
			51	52	53	54	55	56
反応条件「質量基準」	原料	パラ-tert-ブチルフェノール	50	50	—	50	50	50
		パラフェニルフェノール	—	—	50	—	—	—
		92%パラホルム	6.5	6.5	5.3	5.4	6	6.5
		37%ホルマリン	—	—	—	—	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.6	0.6	0.55	0.5	0.55	0.6
	触媒	89%リン酸水溶液	30	30	30	30	30	30
		リン酸配合量(純分)(%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	補助溶剤	1,4-ジオキサン	—	—	12.5	12.5	12.5	12.5
		グリセリン	12.5	—	—	—	—	—
		メタノール	—	2.5	—	—	—	—
		使用量(%/P)	25	5	25	25	25	25
	界面活性剤		—	—	—	2.5	2.5	2.5
	界面活性剤配合量(%/P)		—	—	—	5	5	5
	反応時間(時間)		4	5	7	5	2	2
	樹脂特性	フェノール類モノマー(%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		フェノール類ダイマー(%)	76.9	70.9	65	77.6	73.6	68.1
		数平均分子量(M _n)	490	509	383	491	500	509
		重量平均分子量(M _w)	535	570	460	525	550	580
		分散比(M _w /M _n)	1.09	1.12	1.2	1.07	1.1	1.14
		溶融粘度(Pa·s/180°C)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		軟化点(°C)	69	73	40	68	71	75
		収率(%)	93	93	90	92	103	98

<実施例 57>

反応条件を表 7 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 7 に示す。

5 <実施例 58～65>

反応条件を表 7 に示すように変更し、反応温度を 130°C にした以外は、実施例 37 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 7 に示す。また、実施例 61 で得られたノボラック樹脂の縮合終了時の GPC チャート図を図 9 に示す。

表 7

			実施例								
			57	58	59	60	61	62	63	64	65
反応条件「質量基準」	原料	パラ-tert-ブチルフェノール	75.1	100	100	100	100	100	100	100	—
		パラフェニルフェノール		—	—	—	—	—	—	—	100
		92%パラホルム	13.1	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	19.6	15.3
		37%ホルマリン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		配合比(F/P)(モル比)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8
	触媒	89%リン酸水溶液	45.1	60	60	60	60	60	60	60	60
		リン酸配合量(純分)(%/P)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
	補助溶剤	1,4-ジオキサン	37.6	50	—	—	—	—	—	—	50
		メタノール	—	—	50	—	—	—	—	—	—
		n-プロパノール	—	—	—	50	—	—	—	50	—
		n-ブタノール	—	—	—	—	50	—	—	—	—
		エチレングリコール モノメチルエーテル	—	—	—	—	—	50	—	—	—
		エチレングリコール	—	—	—	—	—	—	50	50	—
		使用量(%/P)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	反応系中の内圧(ゲージ圧)(MPa)		—	0.12	0.42~ 0.70	0.11~ 0.20	0.10~ 0.13	0.03	0.12	0.20~ 0.23	0.15~ 0.20
	反応時間(時間)		24	10	10	10	10	10	10	10	10
樹脂の特性	フェノール類モノマー(%)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	フェノール類ダイマー(%)		19.5	19.8	9.4	10.0	11.7	15.2	16.3	2.2	13.4
	数平均分子量(Mn)		774	774	971	711	840	857	871	1114	845
	重量平均分子量(Mw)		987	973	1343	861	1062	1235	1148	1484	1367
	分散比(Mw/Mn)		1.27	1.26	1.38	1.21	1.26	1.44	1.32	1.33	1.62
	溶融粘度(Pa・s/180℃)		0.08	0.06	0.6	0.33	0.26	0.18	0.21	>1.0	0.52
	軟化点(℃)		114	113	135	129	126	122	123	156	132
	収率(%)		105	105	105	106	107	105	105	104	106

<比較例 1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、フェ
 5 ノール 193 部、37%ホルマリン 142 部、蔭酸 0.97 部を
 仕込み、徐々に還流温度(98~102℃)まで昇温した後、同
 温度で6時間縮合反応を行い、減圧濃縮して、ノボラック樹脂 1
 99 部を得た。測定結果を表 8 に示す。また、得られたノボラッ
 ク樹脂の GPC チャートを図 10 に示す。

10 <比較例 2~9>

反応条件を表 8 に示すように変更した以外は、比較例 1 と同様にしてノボラック樹脂を得た。測定結果を表 8 に示す。また、比較例 6 で得られたノボラック樹脂の G P C チャート図を図 1 1、比較例 8, 9 で得られたノボラック樹脂の縮合終了時の G P C

5 チャート図を、それぞれ図 1 2, 1 3 に示す。

表 8

			比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
反応条件「質量基準」	原料	フェノール	193	193	193	—	—	—	—	—	—
		オルソクレゾール	—	—	—	216	—	—	—	—	—
		メタクレゾール	—	—	—	—	80	—	—	—	—
		パラクレゾール	—	—	—	—	20	—	—	—	—
		ビスフェノールA	—	—	—	—	—	228	228	—	—
		オルソフェニルフェノール	—	—	—	—	—	—	—	85.1	—
		パラ-tert-ブチルフェノール	—	—	—	—	—	—	—	—	50
		92%パラホルム	—	—	—	—	—	—	—	13.1	—
		47%ホルマリン	—	—	—	102	—	51.1	41.5	—	—
		37%ホルマリン	142	130	83	—	60.1	—	—	—	14.9
	配合比(F/P)(モル比)	0.85	0.78	0.5	0.8	0.8	0.8	0.65	0.8	0.55	
	触媒	硫酸	0.97	0.97	0.97	1.08	0.2	2.28	2.28	0.85	0.5
	補助溶媒	エチレングリコール	—	—	—	—	—	—	—	—	5
		使用量(%/P)	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	反応時間(時間)		6	6	8	10.5	6	2.5	3	20	1
樹脂特性	フェノール類モノマー(%)		2.6	1.2	0.5	1.3	0.55	14.2	20.4	N.D.	N.D.
	フェノール類ダイマー(%)		9.4	11.2	26.4	17.6	9.95	10.1	14.9	14.4	71
	数平均分子量(Mn)		888	673	432	589	763	745	566	645	511
	重量平均分子量(Mw)		4606	2165	651	878	3497	2900	1390	910	575
	分散比(Mw/Mn)		5.19	3.2	1.5	1.49	4.58	3.89	2.45	1.41	1.13
	溶融粘度(Pa・s/150℃)		13.0	4.2	0.12	0.13	—	4.16	0.19	3.15	<0.01
	軟化点(℃)		115	106.9	68.4	78	136	131	116	109.4	74
	収率(%)		103	97	75	106	88	104	103	79	29

<実施例 6 6>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器に、実施例 1 4 での配合比 (F/P) を 0.75 から 0.80 に変更した以外は実施例 1 4 と同様にしてノボラック樹脂を得た (フェノール類モノマー: N. D.、フェノール類ダイマー: 10.0%、数

10

平均分子量 (M_n) : 681、重量平均分子量 (M_w) : 826、分散比 (M_w/M_n) : 1.21)。

このノボラック樹脂 50 部 (水酸基当量 : 117 g/eq、0.43 当量)、エピクロルヒドリン 296 部 (3.2 当量)、ノルマルブタノール 100 部を仕込み、攪拌混合して均一溶液とした。次いで 48% 水酸化ナトリウム水溶液 39 部 (0.47 当量) を 30 分間で滴下した。滴下終了後、さらに 70℃ で 30 分間反応させて 40℃ 以下に冷却した後、静置して水層 (上層) とノルマルブタノール溶液層 (下層) に分離させた。

次いで分液して得られたノルマルブタノール溶液は、分液フラスコに移して洗浄水が中性になるまで水で洗浄した後、再び反応容器に戻し、減圧蒸留によりノルマルブタノールやエピクロルヒドリンを留去してエポキシ樹脂を得た。測定結果を表 9 に示す。

<比較例 10>

ノボラック樹脂を、比較例 4 で合成したノボラック樹脂に変更した以外は、実施例 66 と同様にしてエポキシ樹脂を得た。測定結果を表 9 に示す。

表 9

	実施例66	比較例10
フェノール類モノマー+フェノール類ダイマー(%)	10.7	18
熔融粘度(Pa·s/150℃)	0.054	0.096
エポキシ当量(g/eq)	207	212
軟化点(℃)	49	51

<実施例 67、比較例 11、12>

[実施例 67]

温度計、攪拌装置、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器内に、実施例 34 で得られたノボラック樹脂 (水酸基当量 119 g/eq) を 60 部、エピクロルヒドリンを 349.7 部、n-ブタノール 120 部を仕込んだ後、70℃ まで昇温しノボラック樹脂を完全に溶解させた。次いで、50℃ まで冷却し 48% 水酸化ナトリウム水溶液 46.2 部を滴下し、滴下終了時には内温

が70℃になるよう徐々に昇温させた。滴下終了後、70℃にて0.5時間エポキシ化反応を行ってから反応を停止し、内温を室温まで冷却させた後、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して内容物を溶解させた。

- 5 次いで、内容物を分液フラスコに移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層（上層）と水酸化ナトリウム水溶液層（下層）に分離させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗して水酸化ナトリウムを除いた後、再び内容物を反応溶液内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトン、過剰のエピクロルヒドリンを完全に除去して
- 10 エポキシ樹脂85部を得た。測定結果を表10に示す。

[比較例11, 12]

- ノボラック樹脂を、それぞれ比較例6で得られたノボラック樹脂（水酸基当量119 g/eq）、比較例7で得られたノボラック樹脂（水酸基当量119 g/eq）に変更した以外は実施例6
- 15 7と同様にしてエポキシ樹脂を得た。測定結果を表10に示す。

[レオメーター測定]

- 得られたエポキシ樹脂20gと硬化剤としてフェノールノボラック（旭有機材工業（株）製、Mw；959、Mn；611）
- 20 10gをアルミカップ中で加熱溶融混合した。次いで該混合物10gと2-メチルイミダゾール（硬化促進剤）0.05gとをコーヒーミルで粉碎混合して混合物を作成した後、該混合物6gと無機フィラーとしてクリスタライトA-1（（株）龍森製）14gとを再度コーヒーミルで30秒間粉碎混合して試料を作成し
- 25 た。

次いで、180℃に加熱した50×70×2.5mmの成形金型に前記試料を18g投入し、20tプレス機でコンプレッション（ $8.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ （86 kg/cm²）により加圧成形して70×50×2.5mmの成形体を得、ラクソーで12×50×2.

5 mmの寸法に切り取りテストピースを作成した。次に、該試験片を引っ張り試験用治具に挟み込んだ後、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製アレス粘弾性測定システム (Advanced Rheometric Expansion System) を用いたトーション法により上記成形体の粘弾性を測定した。なお、測定条件はひずみ 0.01%、周波数 10 Hz、引っ張り荷重 15 g、測定温度範囲 25~300℃、昇温速度 10℃/分、測定回数 1回/30秒である。

図 14 のレオメーター測定結果から、温度上昇時の $\tan \delta$ 挙動を比較すると、実施例 67 のエポキシ樹脂を用いて作成したテストピースは、大きな重量平均分子量を有する比較例 11 のエポキシ樹脂を用いて作成したテストピースと同等の T_g 値 (架橋密度) を有し、同等の重量平均分子量を有する比較例 12 のエポキシ樹脂を用いて作成したテストピースよりも高い T_g 値を有した。

このことから、本発明で得られたノボラック樹脂より製造したエポキシ樹脂の硬化物は、比較例 12 で製造したエポキシ樹脂より架橋密度は高く比較例 11 で製造したエポキシ樹脂と同等であることが確認された。しかし、熔融粘度は比較例 11 で製造したエポキシ樹脂の半分以下であるが、比較例 12 で製造したエポキシ樹脂より高くなった。即ち、フェノール類モノマー (未反応ビスフェノール A) の含有量及び分散比は、架橋密度及び熔融粘度に影響を与えることが確認された。

表 10

	実施例67	比較例11	比較例12
エポキシ当量(g/eq)	225.7	214.5	232.9
熔融粘度(Pa·s/180°C)	0.24	0.60	0.08
軟化点(°C)	82.3	83.9	68.3
T_g (°C)	205	205	170

25 産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、フェノール類モノマー及びフェ

ノール類ダイマーの含有量や分散比が制御されたノボラック型フェノール樹脂を高収率で得ることが可能となり、製造コストの大幅な低減が可能となる。

5 また、不均一系反応工程中に、さらに界面活性剤を存在させることによって、反応時間を短縮することが可能となり、収率向上にも寄与できる。

10 また、不均一系反応工程を、0.03～1.50 MPaの加圧下で行うことによって、反応時間を短縮することが可能となり、反応補助溶媒としてメタノール等の低沸点溶媒を用いることができる。

請求の範囲

1. フェノール類とアルデヒド類とを、リン酸類と反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒との存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とするノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
- 5
2. リン酸類がフェノール類100質量部に対して5質量部以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
3. リン酸類がフェノール類100質量部に対して25質量部
- 10
- 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
4. 反応補助溶媒がフェノール類100質量部に対して5質量部以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
- 15
5. 反応補助溶媒がフェノール類100質量部に対して10～200質量部であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
6. 反応補助溶媒が、アルコール類、多価アルコール系エーテル類、環状エーテル類、多価アルコール系エステル類、ケトン類、
- 20
- スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
7. フェノール類1モルに対して0.40～1.0モルのアルデヒド類とを反応させることを特徴とする請求の範囲第1項～第
- 25
- 6項のいずれかに記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
8. 前記工程において、さらに界面活性剤を存在させることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のノボラック型フェノール樹脂の製造方法。
9. 0.03～1.50MPaの加圧下で不均一系反応させる

ことを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の
ノボラック型フェノール樹脂の製造方法。

図 1

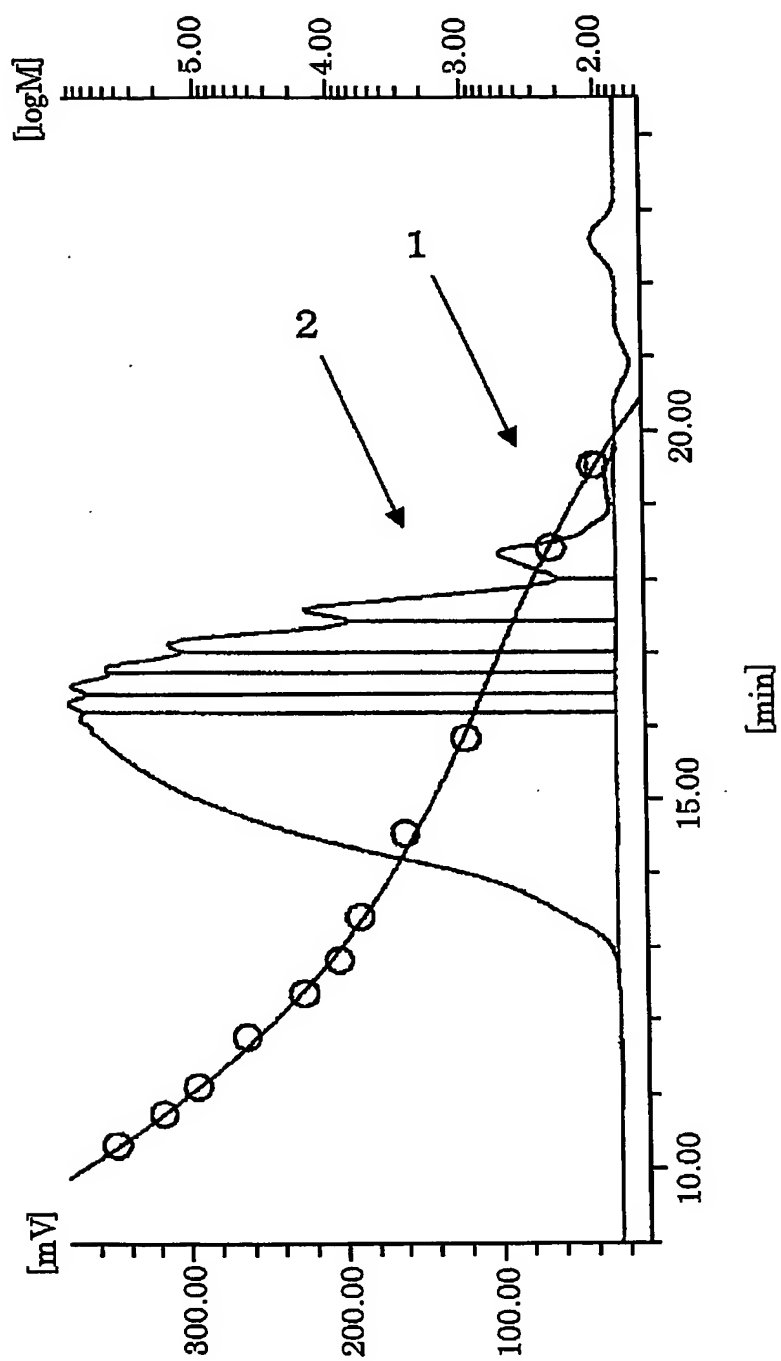


図 2

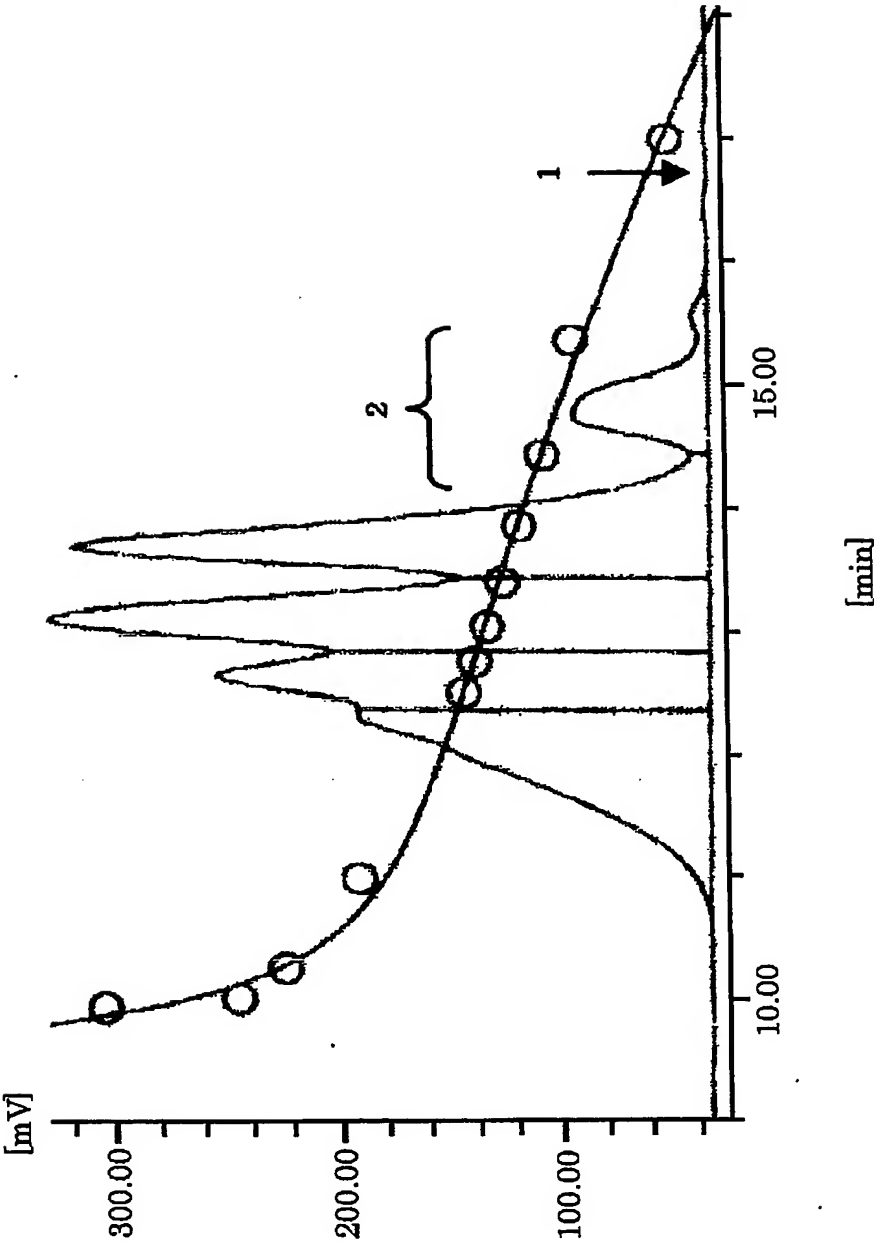


図 3

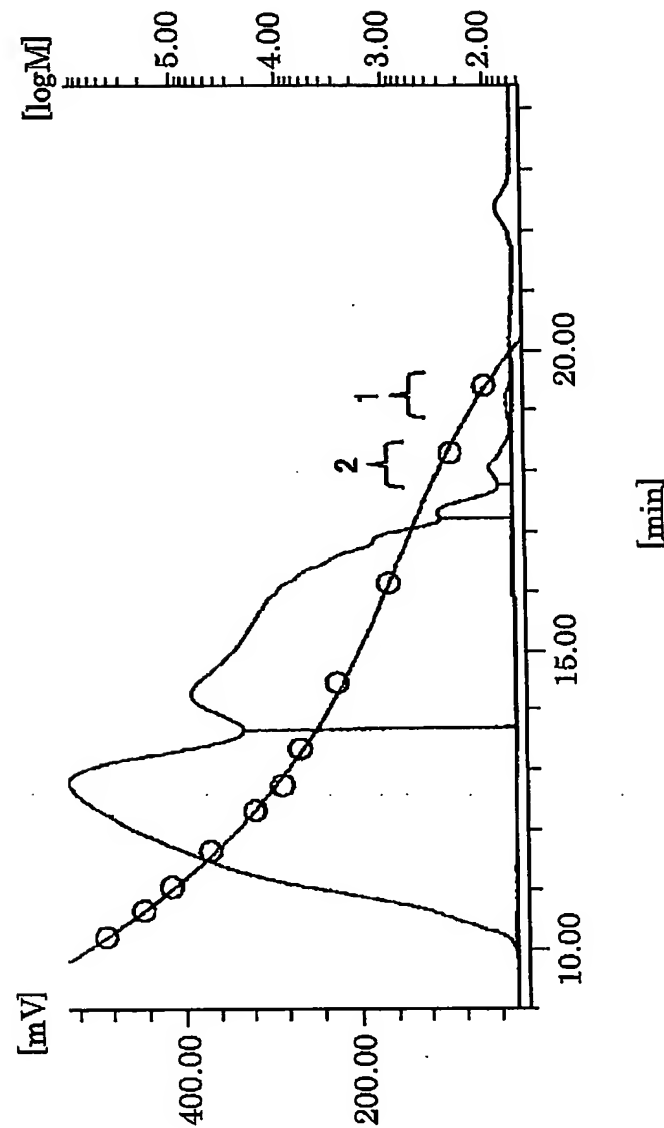


図 4

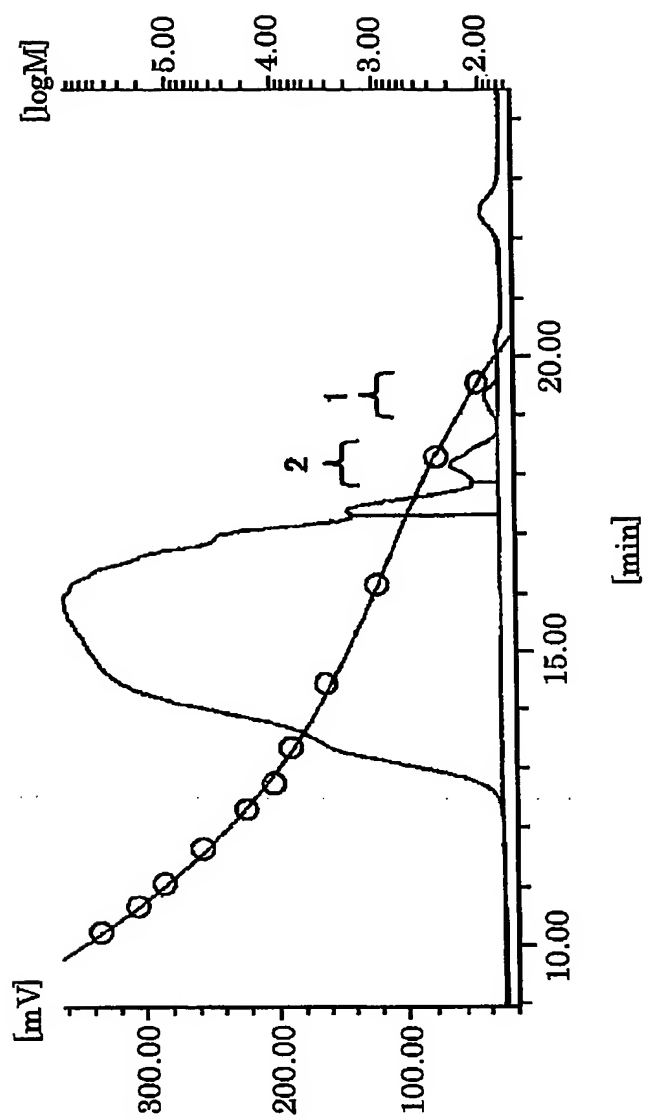


図 5

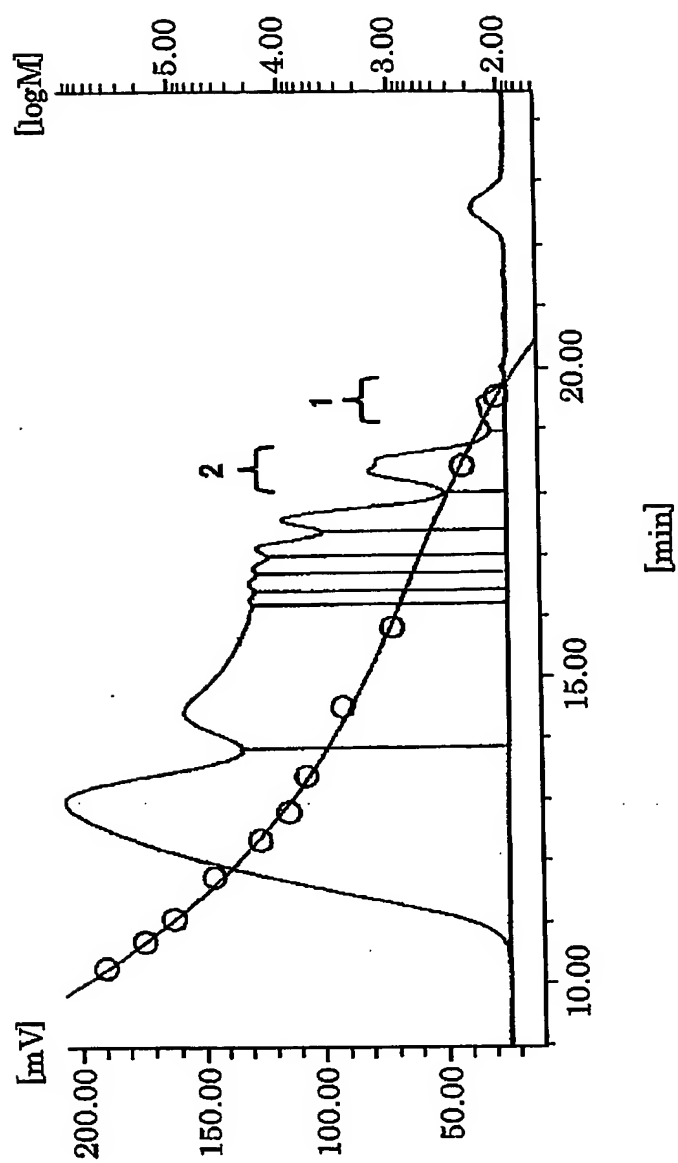


図 6

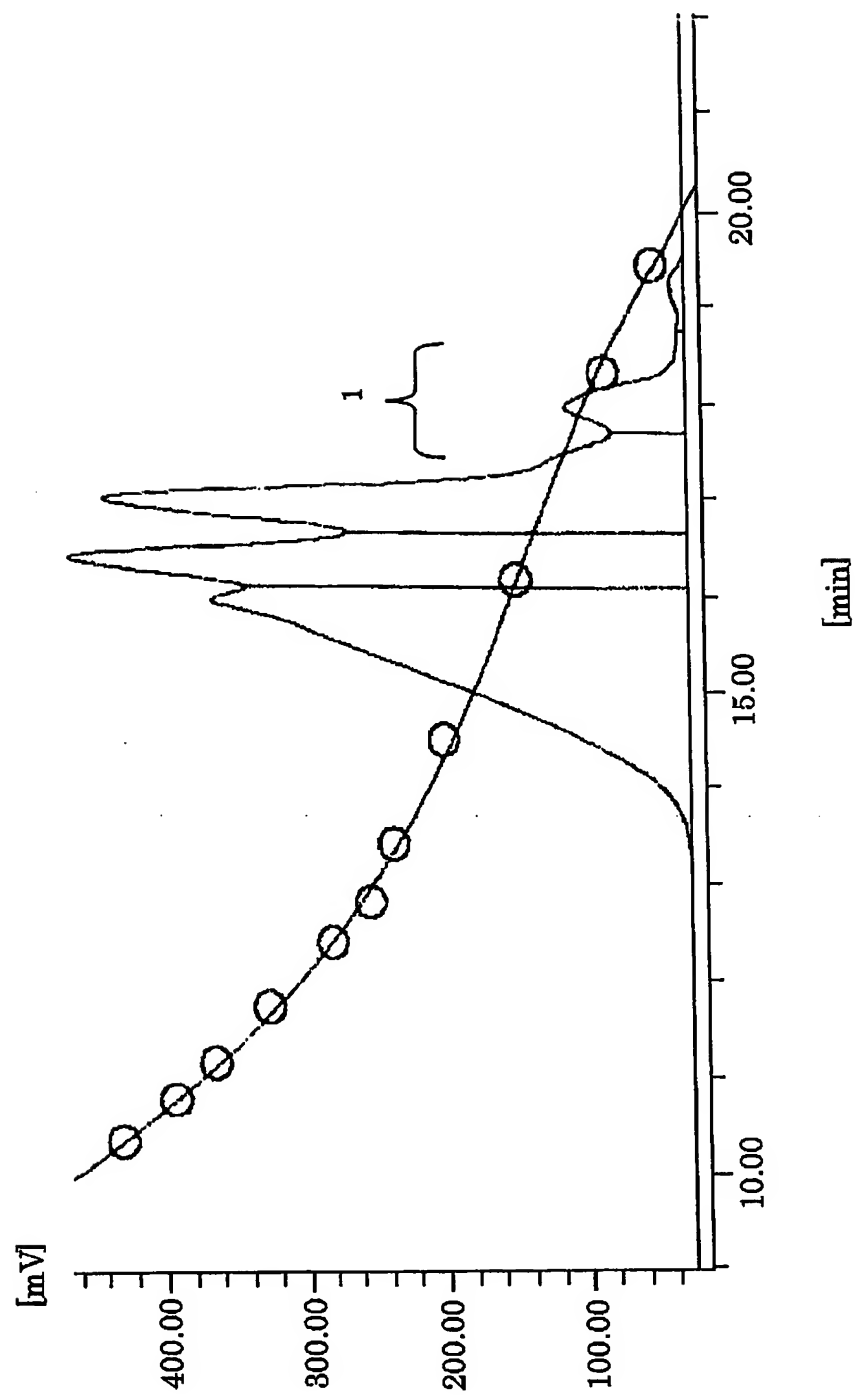


図 7

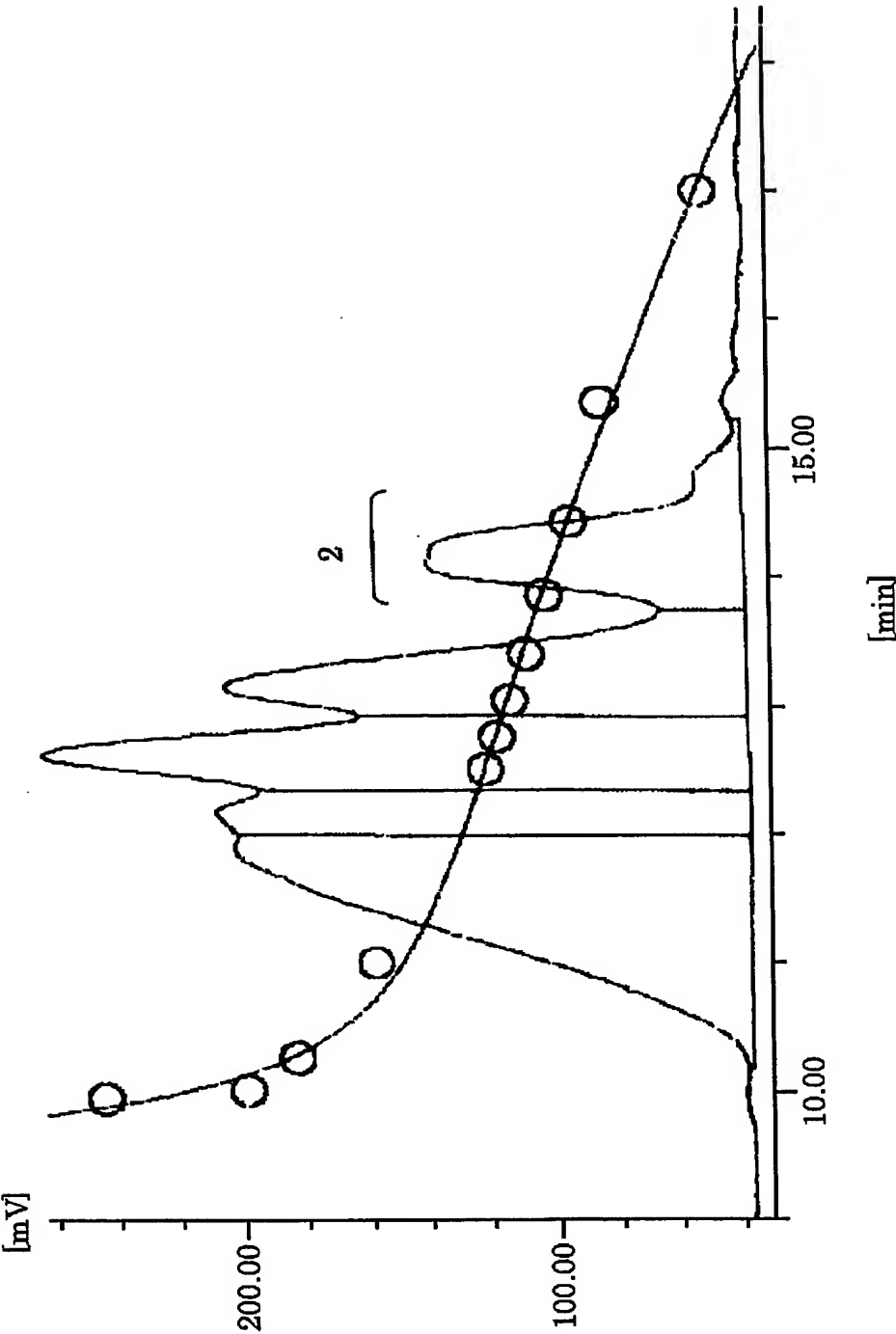


図 8

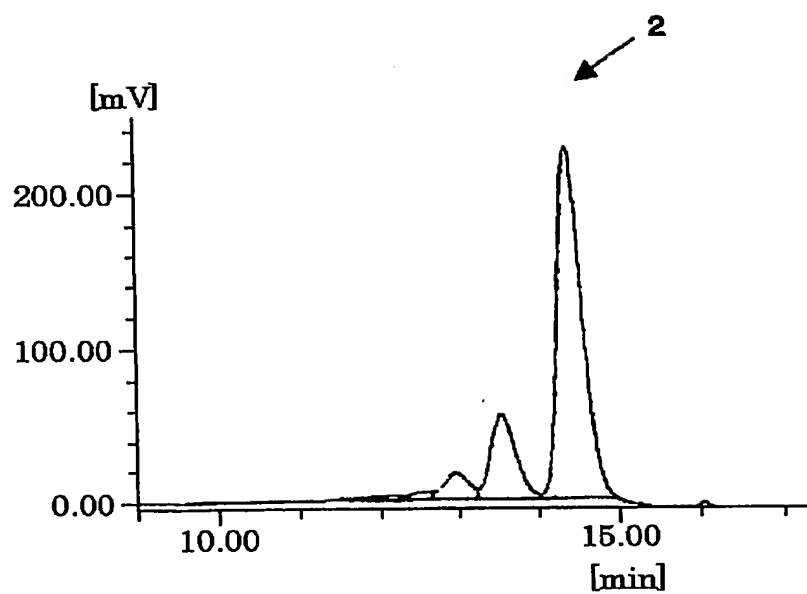


図 9

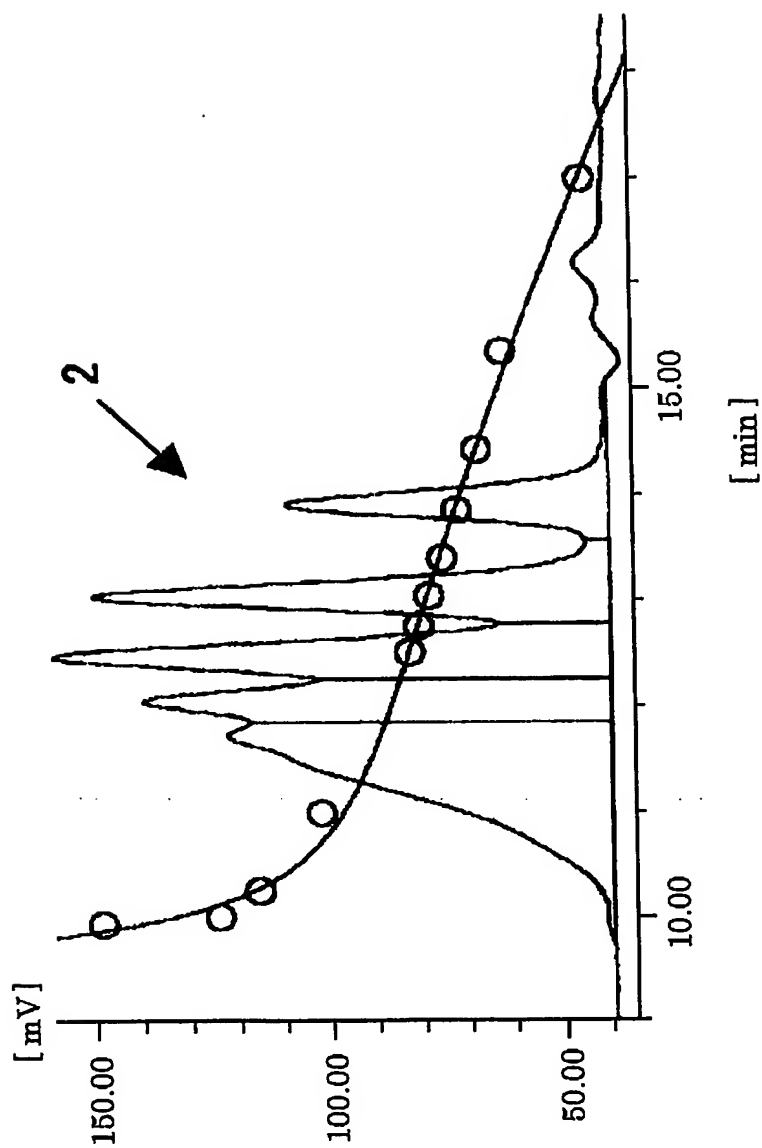


図 10

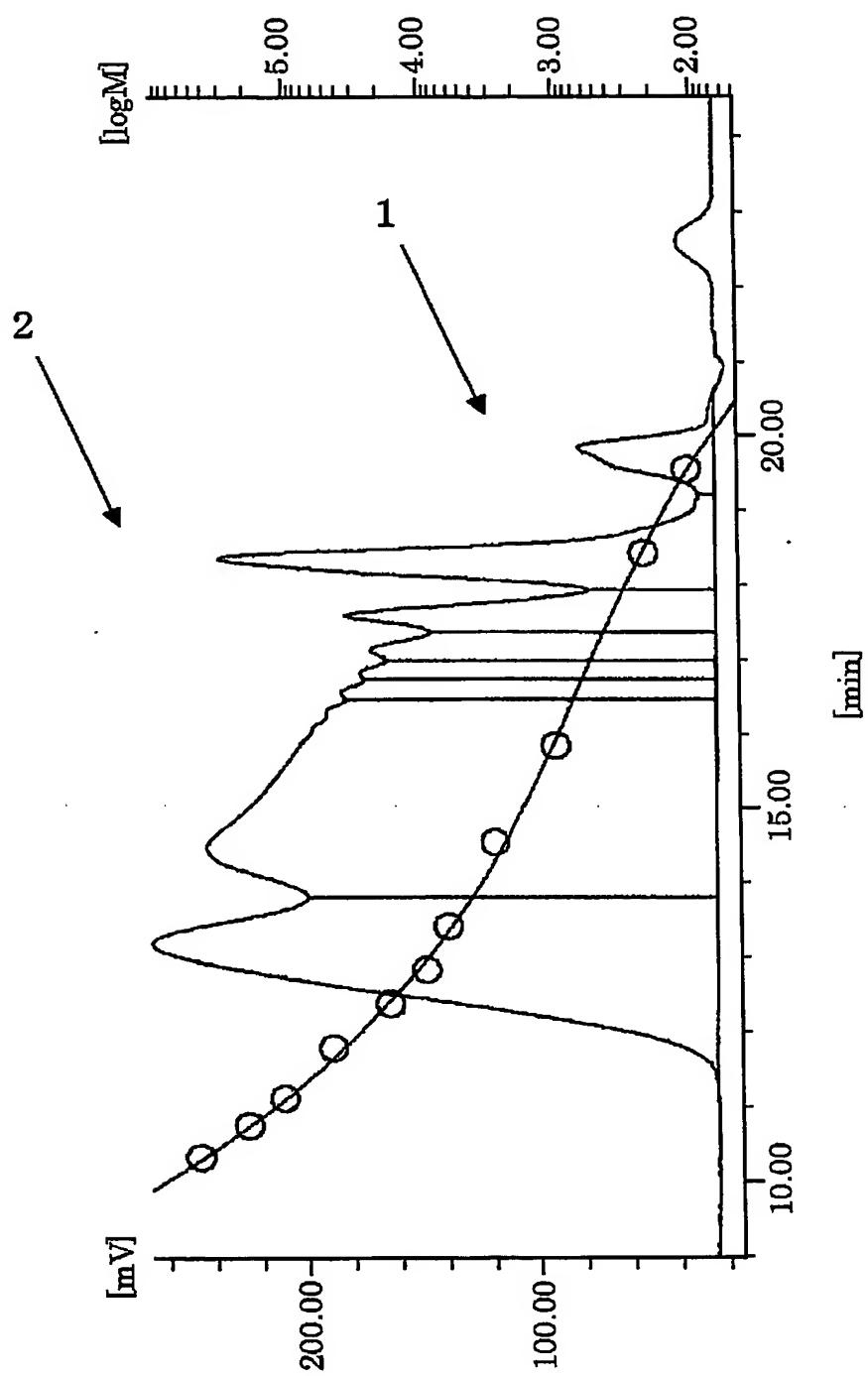


図 1 1

1

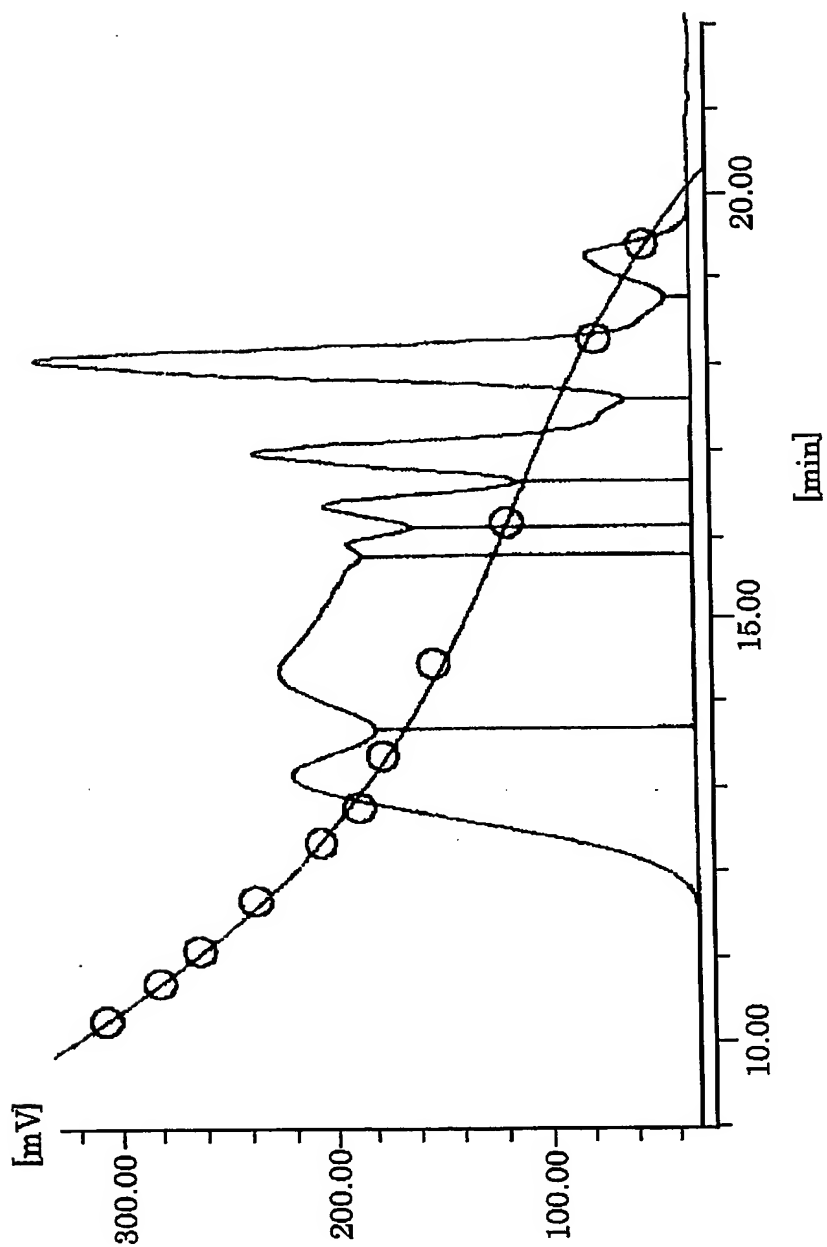


図 1 2

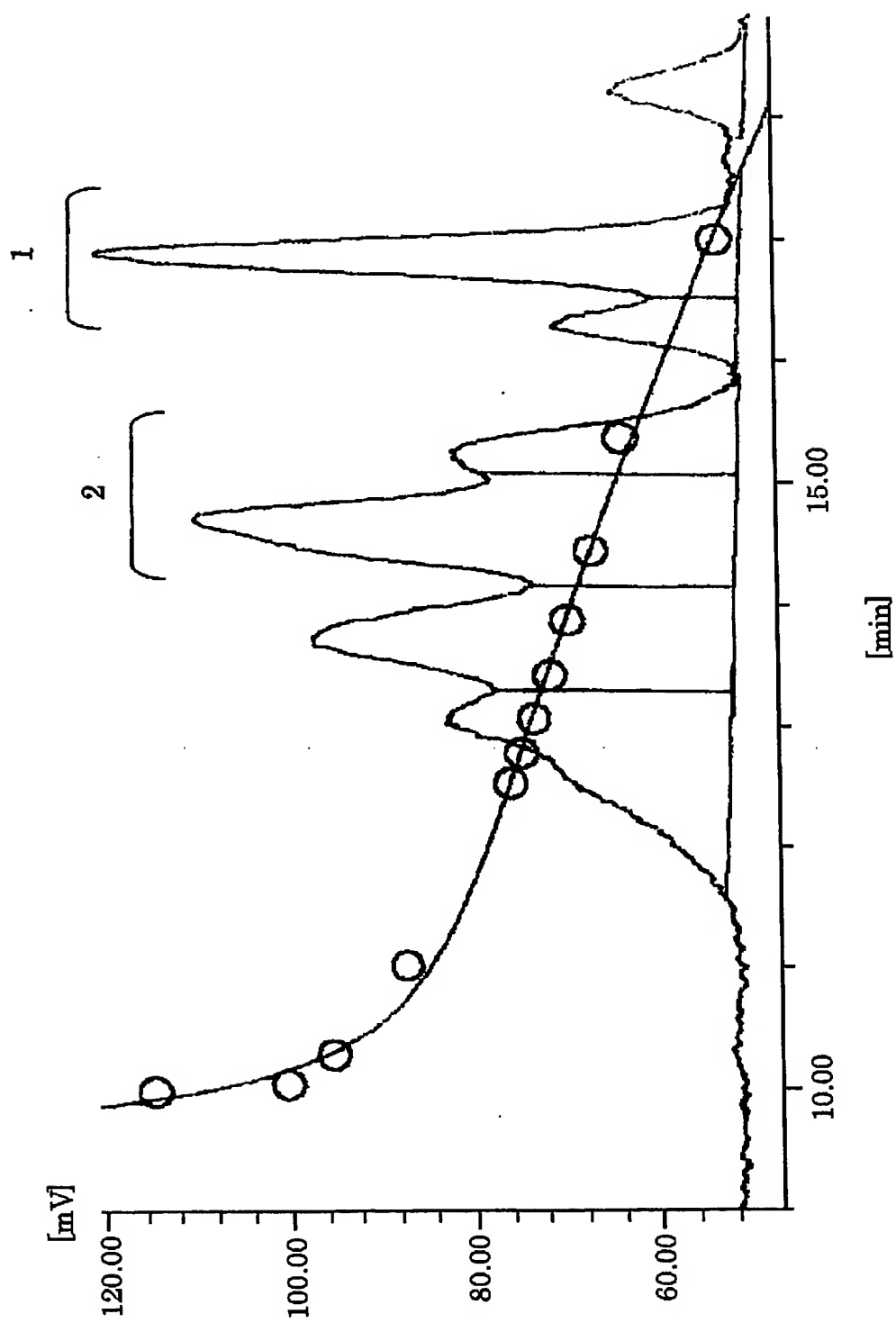


図 13

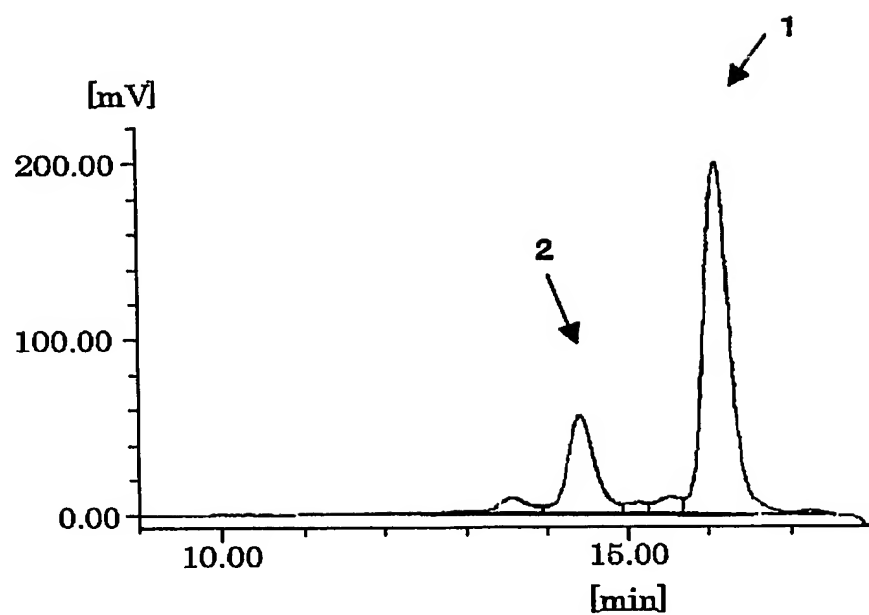
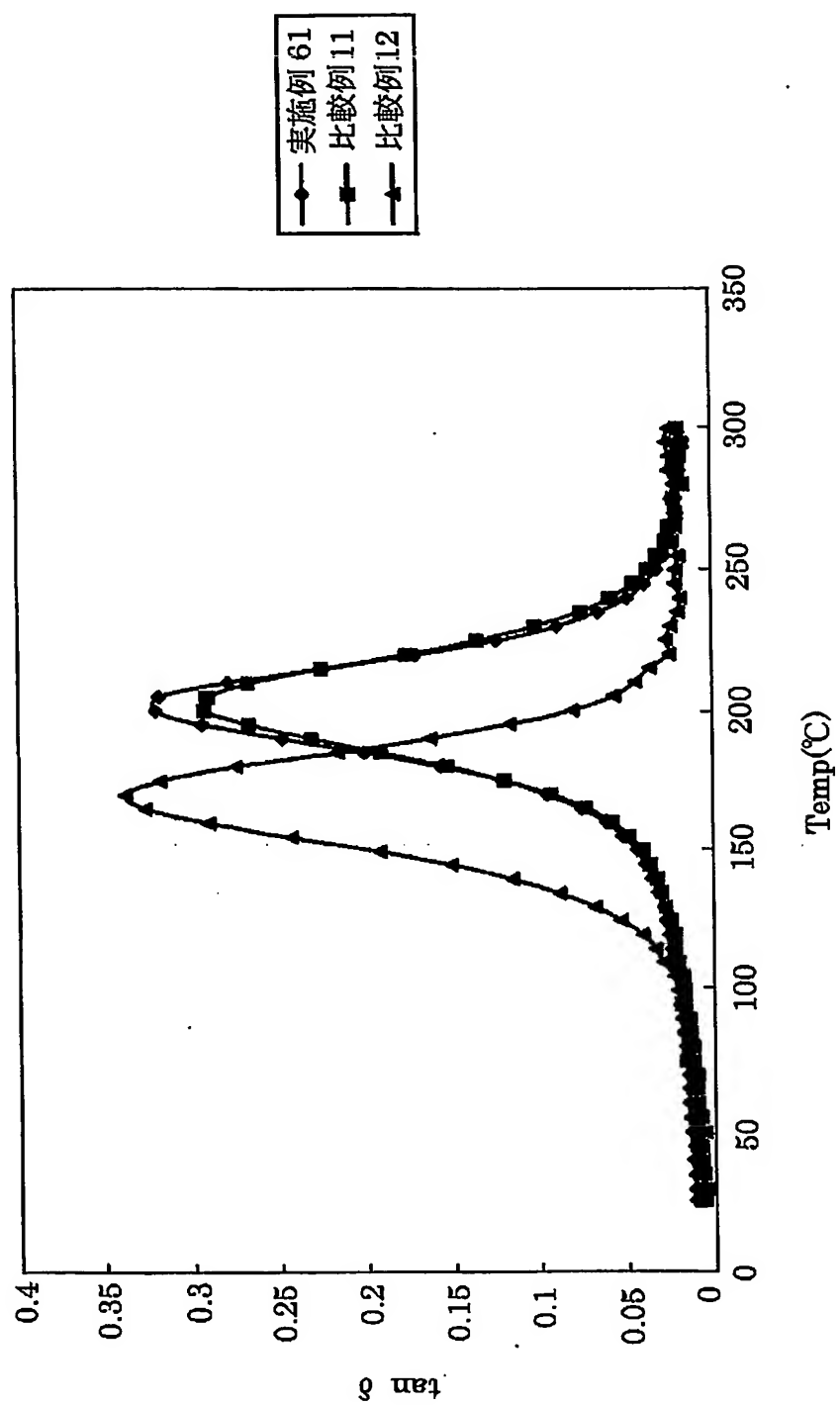


図 1 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G8/00-8/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-230816 A (Toray Industries, Inc.), 09 October, 1987 (09.10.87), Claim 1; page 5, upper right column, lines 18 to 20; page 6, upper right column, line 9 to lower right column, line 19; page 9, upper left column, lines 5 to 7; page 11, upper left column, line 17 to upper right column, line 6 & DE 3686637 A1 & EP 224911 A2 & US 5023311 A	1-7, 9 8
X Y A	JP 61-98717 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 May, 1986 (17.05.86), Claim 1; page 4, lower left column, line 12 to page 5, upper right column, line 4 (Family: none)	1, 2, 4-6, 9 8 3, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2003 (17.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 60-260611 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 23 December, 1985 (23.12.85), Claims 1 to 4; page 4, lower right column, line 4 to page 5, upper left column, line 11 & US 4876324 A	1, 2, 4-7 8, 9 3
X Y	JP 5-178951 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 July, 1993 (20.07.93), Page 6, left column, line 41 to right column, line 26; page 9, right column, lines 23 to 30 & US 5395727 A	1-7 8, 9
Y A	JP 2002-105157 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claim 1; page 3, left column, line 7 to right column, line 47 (Family: none)	8 1-7, 9
Y A	JP 2002-179749 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claim 1; page 3, left column, lines 4 to 6 (Family: none)	9 1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11045

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As a result of an international search, it has become obvious that the "process for producing a phenolic novolak" of claims 1-7 and 9 is not novel because it is disclosed in the document shown in Box C. Consequently, there is no identical or corresponding matters among claims 1-9 which are regarded as "a special technical feature" in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Therefore, claims 1-9 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 8/00- 8/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 62-230816 A (東レ株式会社) 1987.10.09 特許請求の範囲(1), 第5頁右上欄第18-20行, 第6頁右上欄第9行- 右下欄第19行, 第9頁左上欄第5-7行, 第11頁左上欄第17行-右上欄 第6行 & DE 3686637 A1 & EP 224911 A2 & US 5023311 A	1-7, 9 8
X Y A	JP 61-98717 A (三井石油化学工業株式会社) 1986.05.17 特許請求の範囲(1), 第4頁左下欄第12行-第5頁右上欄第4行 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9 8 3, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
關 政 立

4 J 3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 60-260611 A (三菱油化株式会社) 1985. 12. 23 特許請求の範囲1)-4), 第4頁右下欄第4行-第5頁左上欄第11行 & US 4876324 A	1, 2, 4-7 8, 9 3
X Y	JP 5-178951 A (住友化学工業株式会社) 1993. 07. 20 第6頁左欄第41行-右欄第26行, 第9頁右欄第23-30行 & US 5395727 A	1-7 8, 9
Y A	JP 2002-105157 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 04. 10 請求項1, 第3頁左欄第7行-右欄第47行 (ファミリーなし)	8 1-7, 9
Y A	JP 2002-179749 A (住友化学工業株式会社) 2002. 06. 26 請求項1, 第3頁左欄第4-6行 (ファミリーなし)	9 1-8

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

調査の結果、請求の範囲1-7及び9に記載の「ノボラック型フェノール樹脂の製造方法」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1-9の間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。
したがって、請求の範囲1-9は、発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。